



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 14 622 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 14 622.1
22 Anmeldetag: 18. 4. 94
43 Offenlegungstag: 19. 10. 95

51 Int. Cl.⁶:
G 01 N 21/47
G 01 N 21/64
G 01 N 15/02
G 01 N 21/55
G 01 N 21/35
G 01 N 33/18
G 01 N 33/24

DE 44 14 622 A 1

X

71 Anmelder:

Gutzmer, Marcus, Dipl.-Ing., 30177 Hannover, DE;
Lucht, Hartmut, Dr.rer.nat., 12524 Berlin, DE

72 Erfinder:

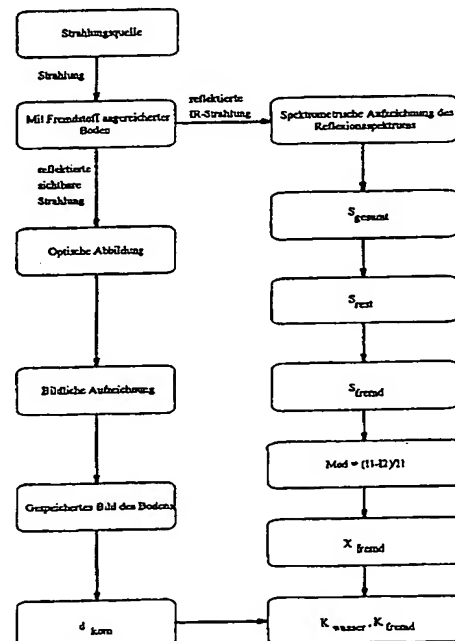
gleich Anmelder

Contaminants
Absorption;
Image Analysis
Moisture detection
Fluorescence
detection of humidity
ratio determination

54 Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung von Fremdstoffen in körnigen Medien

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung von Fremdstoffen in körnigen Medien durch Messung der spektralen Absorption im infraroten Bereich oder der spektralen Fluoreszenz. Die Erfindung soll Fremdstoffe in körnigen Medien ohne Probennahme und Probensextraktion qualitativ und quantitativ bestimmen sowie Matrixeinflüsse der Bodenstruktur und Bodenfeuchtigkeit quantitativ erfassen.

Durch Messung der Spektralverteilung des von dem körnigen Medium zurückgestrahlten Lichtes, der gleichzeitigen bildlichen Messung der Struktur des körnigen Mediums, der Ermittlung der mittleren Korngröße sowie der effektiven Wasserschichtdicke des körnigen Mediums wird sowohl die Konzentration von Wasser als auch die Konzentration der Fremdstoffe im körnigen Medium berechnet. Die Vereinigung von Beleuchtung, der Kamera für die bildliche Aufzeichnung der Bodenstruktur und der Aufnahme der Infrarotstrahlung über einen Lichtwellenleiter in einem Meßkopf gestattet die Bestimmung der Fremdstoffe unmittelbar im körnigen Medium.



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 042/524

8/35

DE 44 14 622 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung von Fremdstoffen in körnigen Medien durch Messung der spektralen Absorption im infraroten Bereich oder der spektralen Fluoreszenz.

Ein vorrangiges Umweltproblem ist gegenwärtig die Verunreinigung von Böden. Zu deren Bewertung werden Bohrkernne dem Boden entnommen. Die Fremdstoffe, in der Regel Schadstoffe, werden aus dem Boden mit Lösungsmittel extrahiert und anschließend mit standardisierten spektroskopischen oder chromatographischen Verfahren analysiert. Diese Vorgehensweise ist zeitaufwendig und erfordert einen hohen technischen Aufwand. Das Lösungsmittel belastet die Umwelt.

Eine direkte Bestimmung der Schadstoffe im Boden war bisher nicht möglich, da unkontrollierbare Matrixeinflüsse die Meßergebnisse überlagerten. Dominierende Störeinflüsse sind die Bodenstruktur und die Bodenfeuchtigkeit.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Fremdstoffe, insbesondere organische Stoffe, im körnigen Medium ohne Probenahme und Probenextraktion qualitativ und quantitativ zu bestimmen sowie die Matrixeinflüsse Bodenstruktur und Feuchtigkeit zu ermitteln.

Erfindungsgemäß wird das durch die kennzeichnenden Merkmale der Patentansprüche 1 bis 4 und 10 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der diesen Ansprüchen nachgeordneten Patentansprüche, deren Inhalt hierdurch ausdrücklich zum Bestandteil der vorliegenden Beschreibung wird, ohne an dieser Stelle den Wortlaut zu wiederholen.

Die Erfindung soll in einem Ausführungsbeispiel anhand von Zeichnungen erläutert werden. Es zeigen Fig. 1 die Darstellung des Verfahrens anhand eines Ablaufschemas für die Bestimmung von Fremdstoffen im Boden,

Fig. 2 Entfaltung des Spektrums mit der spektralen Eigenfunktion des Meßsystems und dem Absorptionsspektrum der Bodenfeuchtigkeit,

Fig. 3 Meßkopf zur Bestimmung von Fremdstoffen im Boden,

Fig. 4 Schematische Darstellung der Meßvorrichtung zur Bestimmung von Fremdstoffen im Boden.

Die Bestimmung der Fremdstoffe erfolgt nach Fig. 1 über zwei getrennte Meßabläufe. Licht mit sichtbaren und infraroten Anteilen wird auf den mit Fremdstoffen angereicherten Boden gerichtet. In dem ersten Meßablauf wird das infrarote Licht nach der Reflexion an dem mit Fremdstoffen belasteten Boden durch einen Spektrographen aufgezeichnet. Das gemessene Reflexionsspektrum $S_{\text{gesamt}}(\lambda)$ wird in einem Rechner gespeichert. Als nächster Schritt wird das Spektrum $S_{\text{gesamt}}(\lambda)$ mit der spektralen Eigenfunktion des Meßsystems $S_{\text{eigen}}(\lambda)$ nach der Beziehung $S_{\text{rest}}(\lambda) = S_{\text{gesamt}}(\lambda)/S_{\text{eigen}}(\lambda)$ normiert. $S_{\text{rest}}(\lambda)$ enthält die Absorptionsbanden der Fremdstoffe sowie des stets vorhandenen Wassers. Durch seine breitbandige Absorption ist Wasser für die quantitative Analyse von Fremdstoffen störend. Folglich ist die Absorption des Wassers zu bestimmen und bei der quantitativen Analyse zu berücksichtigen. Durch zwei Meßwerte an den spektralen Stellen λ_3 und λ_4 , welche außerhalb des Bandengebietes der Fremdstoffe liegen, wird die effektiv durchdrungene Wasserschichtdicke X_{wasser} bestimmt. Aufgrund des bekannten Verlaufs des Absorptionskoeffizienten von Wasser $\alpha_{\text{wasser}}(\lambda)$ kann das Transmissionsspektrum der wirkenden Wasserschicht nach der Beziehung $S_{\text{wasser}} = e^{-\alpha_{\text{wasser}}(\lambda) \cdot X_{\text{wasser}}}$ berechnet werden. Das Spektrum $S_{\text{rest}}(\lambda)$ wird daraufhin mit $S_{\text{wasser}}(\lambda)$ nach der Beziehung $S_{\text{fremd}}(\lambda) = S_{\text{rest}}(\lambda)/S_{\text{wasser}}(\lambda)$ entfaltet.

Übrig bleiben die Absorptionsbanden der Fremdstoffe aus denen sich die Modulation des Spektrums MOD nach der Beziehung $\text{MOD} = (I_1 - I_2)/I_1$ errechnet. I_1 ist die Intensität der reflektierten IR-Strahlung außerhalb der Absorptionsbanden der Fremdstoffe bei der Wellenlänge λ_1 und I_2 ist die entsprechende Intensität in dem Maximum der Absorptionsbande bei der Wellenlänge λ_2 . Aufgrund des bekannten Absorptionskoeffizienten α_{fremd} für die Wellenlängen λ_1 und λ_2 läßt sich die effektive Fremdstoffschichtdicke X_{fremd} bestimmen.

In dem zweiten Meßablauf wird das eingestrahelte sichtbare Licht zur bildlichen Aufzeichnung der Bodenstruktur benutzt. Über ein Kameraobjektiv wird die Bodenoberfläche auf eine Fotodetektorzeile abgebildet, die ein eindimensionales Bild aufnimmt. Die eindimensionale bildliche Information wird in einem Rechner bearbeitet. Durch Mittelung aller erfaßten Korngrößen wird im Rechner eine mittlere Korngröße d_{korn} bestimmt.

Eine Spektrenentfaltung nach Fig. 1 ist in Fig. 2 dargestellt. Der betrachtete Fremdstoff ist hierbei ein Mineralölkohlenwasserstoff (MKW). Das Spektrum $S_{\text{gesamt}}(\lambda)$ wurde an mit MKW verunreinigten Böden aufgenommen. Nach Normierung mit der spektralen Eigenfunktion des Meßsystems ergibt sich das Spektrum $S_{\text{rest}}(\lambda)$, das die Absorptionsbanden von Wasser und MKW enthält. Das Spektrum $S_{\text{rest}}(\lambda)$ wird in einer weiteren Rechenoperation mit dem Spektrum des Wassers $S_{\text{wasser}}(\lambda)$ entfaltet. Übrig bleiben die Absorptionsbanden der MKW, aus denen die Modulation $\text{MOD} = (I_1 - I_2)/I_1$ für die MKW-Verunreinigung errechnet wird. Die für die gemessene Absorption effektive Wasserschichtdicke X_{wasser} wird nach der Beziehung $X_{\text{wasser}} = \ln[S_{\text{rest}}(\lambda_3)/S_{\text{rest}}(\lambda_4)]/[\alpha_{\text{wasser}}(\lambda_4) - \alpha_{\text{wasser}}(\lambda_3)]$ berechnet. $\alpha_{\text{wasser}}(\lambda)$ ist der Absorptionskoeffizient von Wasser, und ist bekannt. λ_3 und λ_4 sind zwei Wellenlängen, bei welchen die MKW keine Absorptionsbanden haben.

Mit der Wasserschichtdicke X_{wasser} und der mittleren Korngröße d_{korn} errechnet sich die Wasserkonzentration im Boden zu $K_{\text{wasser}} = P(d_{\text{korn}}) \cdot X_{\text{wasser}}$.

$P(d_{\text{korn}})$ ist ein Polynom 5. Grades, dessen Koeffizienten nach einer Kalibrierungsmessung berechnet werden. Ähnlich zum Wasser wird die effektive MKW-Schichtdicke X_{fremd} nach der Beziehung $X_{\text{fremd}} = \ln(1 - \text{MOD})/[\alpha_{\text{fremd}}(\lambda_1) - \alpha_{\text{fremd}}(\lambda_2)]$ berechnet.

$\alpha_{\text{fremd}}(\lambda_2)$ ist der Absorptionskoeffizient von MKW im Maximum der Bande. Er wird mit Absorptionsmeßgeräten ermittelt oder aus Standardliteratur entnommen und in einer Datenbank dem Rechner für die analytische Auswertung zur Verfügung gestellt. $\alpha_{\text{fremd}}(\lambda_1)$ wird in erster Näherung gleich Null gesetzt. Mit der effektiven MKW-Schichtdicke X_{fremd} und der mittleren Korngröße d_{korn} errechnet sich die MKW-Konzentration zu $K_{\text{fremd}} = P(d_{\text{korn}}) \cdot X_{\text{fremd}}$.

$P(d_{\text{korn}})$ ist ein Polynom 5. Grades, dessen Koeffizienten nach einer Kalibrierungsmessung berechnet werden.

Die Messung des mit MKW angereicherten Bodens wird für eine Vielzahl von Einzelmessungen über eine größere Bodenoberfläche wiederholt und die Meßergebnisse über die Anzahl der Messungen gemittelt. Bei einer inhomogenen Verteilung der MKW im Boden kann so die mittlere MKW-Konzentration bestimmt werden, ohne daß die MKW mit Lösungsmitteln aus dem Boden extrahiert werden müssen.

Ein Meßkopf zur Bestimmung der Fremdstoffe im Boden ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Eine Glühlampe (3) mit Wolframfaden richtet Licht mit sichtbaren und infraroten Spektralanteilen durch ein Saphirfenster (7) auf den Boden (2). Über ein Kameraobjektiv (6) wird mit der Fotodetektorzeile (5) ein eindimensionales Bild der Bodenstruktur aufgenommen und über das Kabel (8) zu einer Auswerte- und Steuereinheit übertragen. Der von dem Boden reflektierte infrarote Lichtanteil wird durch das Ende eines Lichtwellenleiters (4) aufgenommen und dem Spektrographen der Auswerte- und Steuereinheit zugeführt. Alle Elemente des Meßkopfes befinden sich in einem zylindrischen Mantel (1) mit kegelförmiger Verjüngung an einem Ende. Der Mantel besteht aus Stahl.

Die gesamte Vorrichtung zur Messung der Fremdstoffe in körnigen Medien besteht nach Fig. 4 aus dem Meßkopf (11), dem Verbindungskabel (9) und der Auswerte- und Steuereinheit (10). Das Verbindungskabel (9) vereinigt den Lichtwellenleiter (4) und die elektrischen Zuleitungskabel für die Lampen und die Fotodetektorzeile (8) in einem Mantel. Die Auswerte- und Steuereinheit enthält den Spektrographen zur Registrierung der IR-Spektren sowie einen PC. Dieser leistet neben der Steuerung des Systems, der Auswertung der Spektren auch den Dialog mit dem Benutzer des Systems. Die Vorrichtung nach Fig. 4 gestattet die Messung der Fremdstoffe unmittelbar im körnigen Medium. Eine Probenextraktion ist nicht nötig.

Zur Messung der spektralen Fluoreszenz der Schadstoffe in körnigen Medien wird in den Meßkopf (11) ein zusätzlicher Lichtwellenleiter eingeführt. Durch diesen werden Laserimpulse eines N_2 -Lasers mit der Wellenlänge 337 nm auf den Boden gerichtet. Das Fluoreszenzlicht von der Probe wird über den Lichtwellenleiter (4) einem Spektrographen zugeführt. Für quantitative Bewertungen der fluoreszierenden Fremdstoffe wird die Korngröße in der für die Infrarotspektroskopie beschriebenen Weise berücksichtigt.

Bezugszeichenliste

- 1 Meßkopfgehäuse
- 2 Körniges Medium
- 3 Lichtquelle
- 4 Lichtwellenleiter
- 5 Fotodetektorarray
- 6 Kameraobjektiv
- 7 Saphirscheibe
- 8 Elektrische Verbindung
- 9 Verbindungskabel
- 10 Auswerte- und Steuergerät
- 11 Meßkopf

Patentansprüche

1. Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung von Fremdstoffen in körnigen Medien durch Messung der spektralen Absorption im infraroten Bereich oder der spektralen Fluoreszenz, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer Meßsonde Licht auf das körnige Medium gerichtet und das von dem körnigen Medium zurückstrahlende Licht für eine spektroskopische Messung erfaßt wird, daß die Struktur des Mediums an der Meßsonde als bildliche Information aufgezeichnet und daß ferner aus dem Bild mit bildverarbeitenden Operationen die mittlere Korngröße des Mediums abgeleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der spektralen Absorptionsmessung das von dem körnigen Medium zurückgestrahlte Spektrum an mehreren Abtastwerten außerhalb der Absorptionsbanden der Fremdstoffe die Absorptionsbanden von Wasser gemessen werden und über mathematische Operationen die effektive Wasserschichtdicke ermittelt und daraus die Wasserkonzentration bestimmt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das gemessene Spektrum des körnigen Mediums mit den Absorptionsbanden des Wassers und der spektralen Eigenfunktion der Meßanordnung entfaltet wird und aus dem korrigierten Spektrum und der mittleren Korngröße des Mediums die Fremdstoffkonzentration bestimmt wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung für eine Vielzahl von Einzelmessungen über eine größere Bodenoberfläche wiederholt wird und daß die Meßergebnisse über die Anzahl der Messungen gemittelt werden.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das gemessene Reflexionsspektrum $S_{\text{gesamt}}(\lambda)$ mit der spektralen Eigenfunktion $S_{\text{eigen}}(\lambda)$ des Meßsystems nach der Beziehung

$$S_{\text{rest}}(\lambda) = \frac{S_{\text{gesamt}}(\lambda)}{S_{\text{eigen}}(\lambda)}$$

normiert wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die effektive Wasserschichtdicke nach der Beziehung

$$X_{\text{wasser}} = \frac{1}{\alpha_{\text{wasser}}(\lambda_4) - \alpha_{\text{wasser}}(\lambda_3)} * \ln \left(\frac{S_{\text{rest}}(\lambda_3)}{S_{\text{rest}}(\lambda_4)} \right)$$

und die Wasserkonzentration im körnigen Medium nach der Beziehung

$K_{\text{wasser}} = P(d_{\text{korn}}) * X_{\text{wasser}}$ ermittelt wird.

$P(d_{\text{korn}})$ ist dabei ein Polynom 5. Grades, dessen Koeffizienten nach einer Kalibrierungsmessung berechnet werden.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Spektrum der Fremdstoffe mit den Absorptionsbanden des Wassers nach der Beziehung

$$S_{\text{fremd}}(\lambda) = \frac{S_{\text{rest}}(\lambda)}{S_{\text{wasser}}(\lambda)}$$

entfaltet wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die effektive Fremdstoffschichtdicke nach der Beziehung

$$X_{\text{fremd}} = \frac{\ln(1 - \text{MOD})}{\alpha_{\text{fremd}}(\lambda_1) - \alpha_{\text{fremd}}(\lambda_2)}$$

und die Fremdstoffkonzentration nach der Beziehung

$K_{\text{fremd}} = P(d_{\text{korn}}) * X_{\text{fremd}}$ berechnet wird.

$P(d_{\text{korn}})$ ist dabei ein Polynom 5. Grades, dessen Koeffizienten nach einer Kalibrierungsmessung berechnet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der spektralen Fluoreszenzmessung das von dem körnigen Medium zurückgestrahlte Licht gemessen wird und über mathematische Operationen unter Benutzung der mittleren Korngröße auf die Fremdstoffkonzentration geschlossen wird.

10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Meßkopf (11) Lichtquellen (3) mit infrarotem und sichtbarem Spektralanteil vor einem Fenster (7) angeordnet sind, daß vor dem Fenster ein Kameraobjektiv (6) und ein Fotodetektorarray (5) zur Aufnahme eines eindimensionalen Bildes des Bodens (2) angeordnet sind, und daß ferner zur Sammlung des von dem Boden (2) reflektierten infraroten Lichtes das Ende eines Lichtwellenleiters (4) vor dem Fenster (7) angeordnet ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Verbindung (8) zu den Lichtquellen (3) und zum Fotodetektorarray (5) sowie der Lichtwellenleiter (4) zu einem Verbindungskabel (9) zusammengefaßt ist, und daß die gesamte Meßvorrichtung aus Meßkopf (11) Verbindungskabel (9) und Auswerte- und Steuergerät (10) besteht.

12. Vorrichtung nach Anspruch 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Fotodetektorarray eine Fotodetektorzeile ist.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

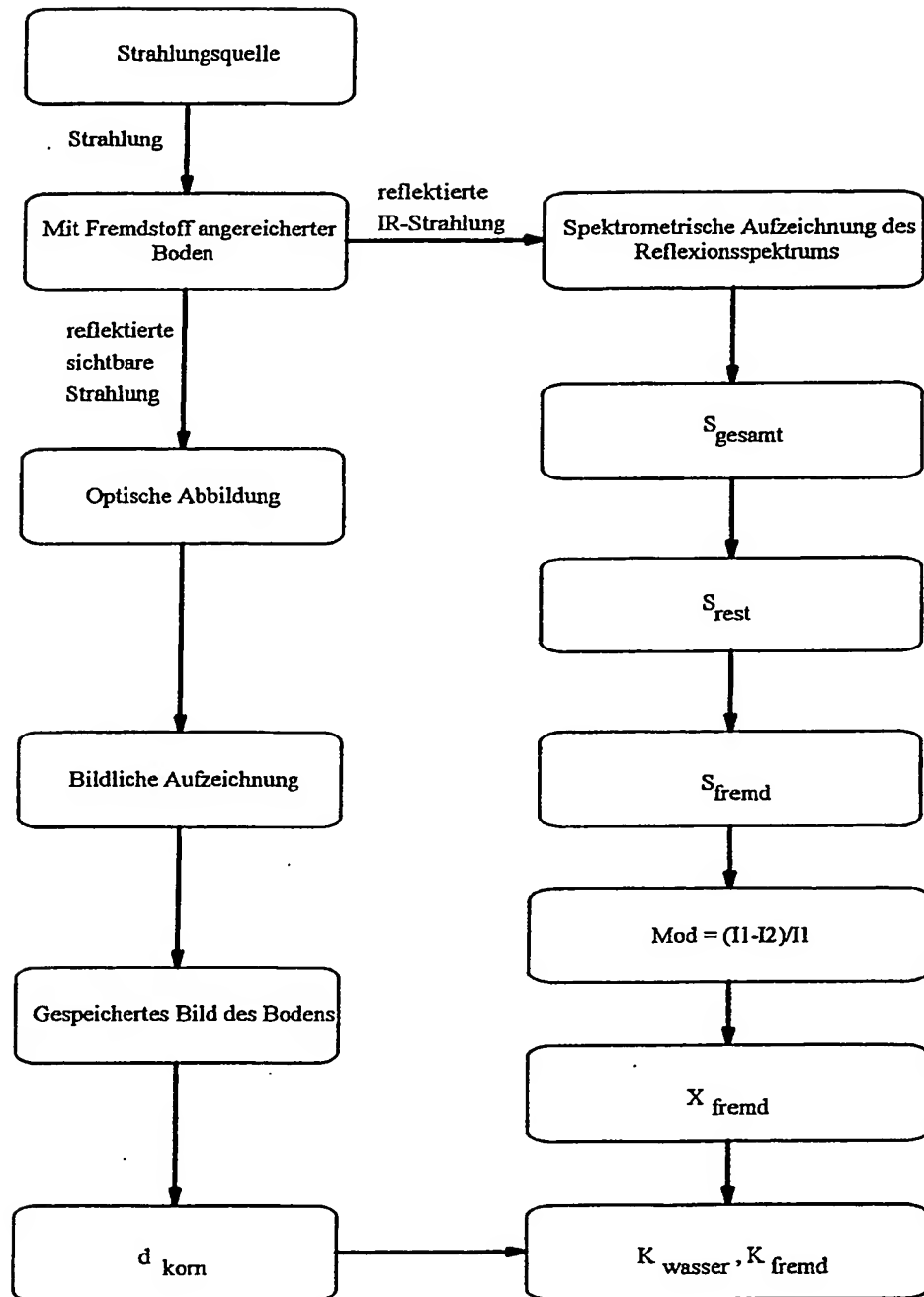


Fig.1 *

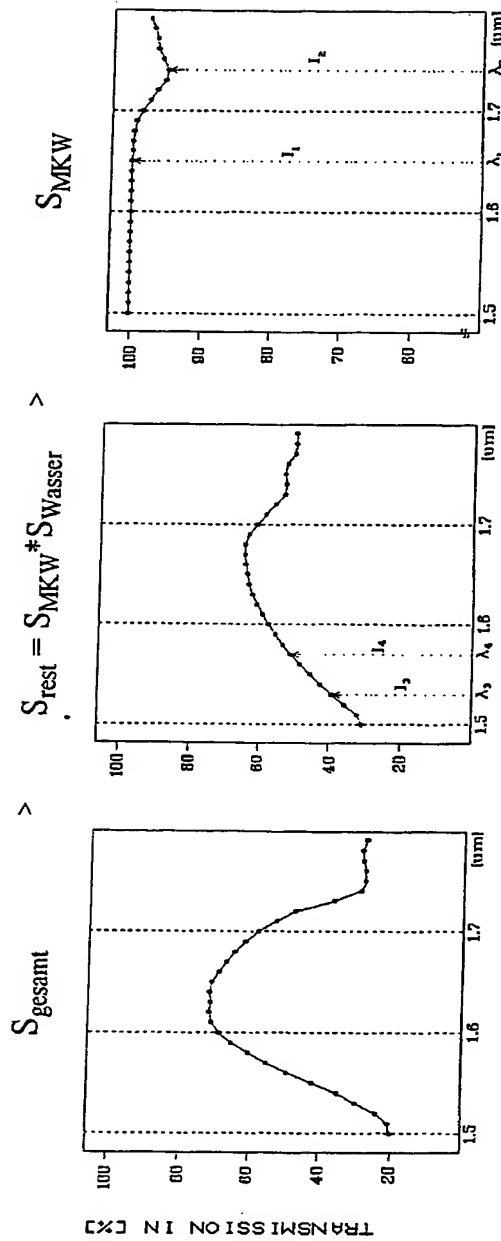
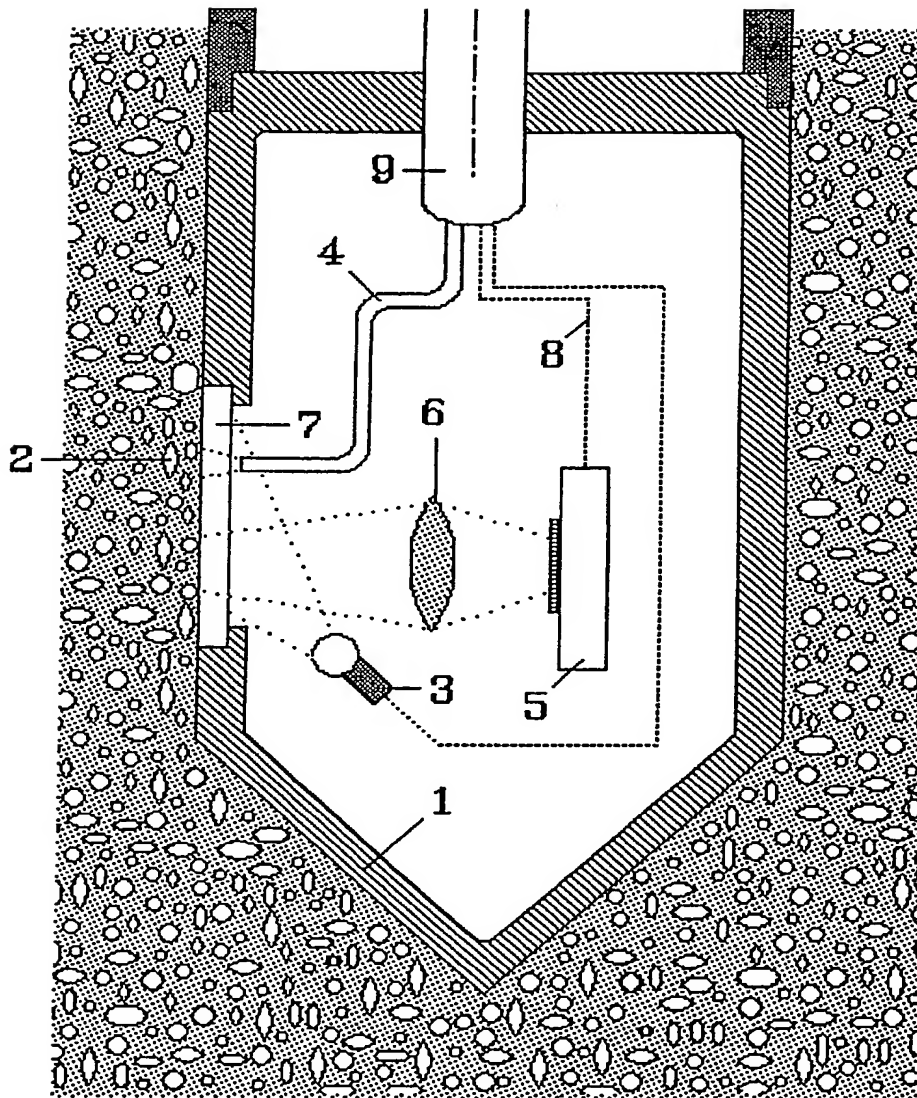


Fig.2



- ① Housing.
- ② Granules Material
- ③ Light Source
- ④ Optical Fibre
- ⑤ Photo Detector Area
- ⑥ Camera Objective
- ⑦ Saphire Tip
- ⑧ Electrical Connect
- ⑨ Connection Cable
- ⑩ Process.
- ⑪ Measuring Head.

Fig 3

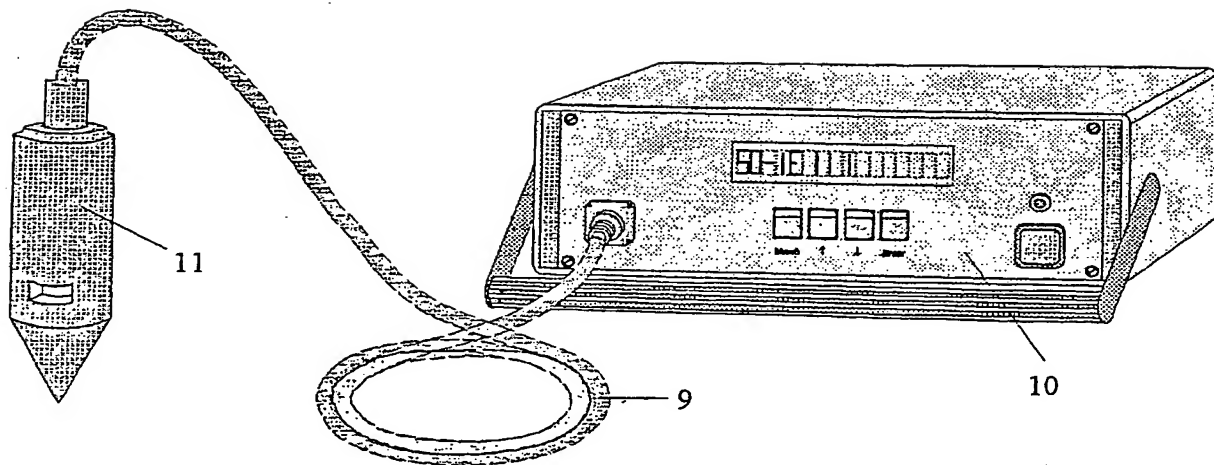


Fig.4